

特許公報

公告 昭 36.11.16 出願 昭 34.4.8 特願 昭 34-11060  
発明者 阿部 均 倉敷市酒津1652の1  
同 大野 康次 倉敷市東町1027  
出願人 倉敷レイヨン株式会社 倉敷市酒津1621  
代理人 弁理士 杉村 信近 外1名

(全3頁)

ポリビニルアルコール系合成繊維およびその他の成型物  
の後処理方法

発明の詳細なる説明

ポリビニルアルコール系合成繊維およびその他の成型物の耐熱水性、とくに弾性度の優れたものをうるため高級アルデヒドを用いてポリビニルアルコールの非晶部分に立体障害効果の大きい側鎖を導入しその目的を達成せしめることは公知である。

このような目的のために炭素数4以上のアルデヒドは有効な処理剤であるが、炭素数が増加するに従い水に難溶性となり、単に水のみを用いて反応させることは次第に困難となつてくる。そこでこのような難溶性のアルデヒドを用いアセタール化するには普通特許第159969号に見られる如く多量のメチルアルコール、エチルアルコールの如く低級アルコールを用いてアセタール化するか、または特許第208458号の如く界面活性剤を用い乳化分散ないしは可溶化して反応せしめているのである。

ところがこのような方法では常温における水に対する溶解度が0.2%以下のアルデヒドになると次第に処理が困難となつてくる欠点がある。

即ちメチルアルコール、エチルアルコールの如き低級アルコールでは沸点が低くその上かかる高級アルデヒドの溶解力が小さいために、反応に必要なアルデヒドを溶解するのにより多くのメチルアルコール、エチルアルコールを必要とし、一方メチルアルコール、エチルアルコールの増加は反応速度を著しく低下させることになり、アルデヒド濃度の増大にもとづく反応速度の上昇が相殺される欠点がある。また一方乳化分散状態で処理する方法でも乳化液の安定度が低下する傾向があり、均一に反応を行うことが困難になる。従つて従来では常温における水に対する溶解度が0.2%以下の高級アルデヒドによるアセタール化は極めて困難な問題であつてほとんど行われていない状態である。

本発明者らは難溶性の高級アルデヒド類によるアセタール化を工業的に、より有利に行ひ得るように種々検討した結果、n-プロピルアルコール、イソ-プロピルアルコールを用いれば従来知られていたメタノール、エタノールを用いる場合に比較して短時間により大きい反応を得ることに成功したものであつて工業的に難溶性アルデヒドによりアセタール化する場合にはメタノール、エタノールの場合に比して短時間でより大きい反応が得られその効果は極めて顕著でメタノール、エタノールとプロパンノールとの差は極めて大きく、ブタノールとなるとプロパンノールに比して再び大きく低下する。これよりプロパンノールの効果が極めて特異で単なるメタノール、エタノールの同族化合物とは

みなしづらい特別の効果を示すものであることを発見したものである。

本発明はポリビニルアルコール系合成繊維及びその他成型物を水に難溶性又は不溶性の高級アルデヒドをn-プロピルアルコール又はイソ-プロピルアルコールを用いて少くとも10%以上の水の存在する系でアセタール化する処理方法を特徴とする。

n-プロピルアルコール及びイソ-プロピルアルコールの沸点は常圧下で夫々97.2°C、及び82.4°Cであつて、メチルアルコール及びエチルアルコールよりもより高沸点の物質であつて、このことはより高温において繊維の処理を行い得る利点を示すものである。

又、n-プロピルアルコール及びイソ-プロピルアルコールの水の存在下に於ける高級アルデヒドの溶解性は同一条件下におけるメチルアルコール、エチルアルコールのそれよりも著しく優れており、このことはより低濃度のアルコールを用いてアセタール化反応を行い得ることを示すもので、反応速度を増大せしめ得る極めて大なる利点がある。

一方より高級なアルコール例えはブチルアルコール等では水に対する溶解度が低く、アセタール化反応の溶媒として用いることは困難である。常温における水に対する溶解度を見ると、n-ブチルアルコールで9%、第2ブチルアルコールで12%、イソ-ブチルアルコールで10%、ローラミルアルコールで27%、イソ-アミルアルコールで28%程度であり、このような溶液に対しても反応に必要な程度の高級アルデヒドを溶解し得ない。

高級アルデヒドのn-プロピルアルコール及びイソ-プロピルアルコールに対する溶解性のすぐれることをα-ナフタルデヒドを用いて示すと次の如くである。

α-ナフタルデヒド1.56%を溶解するには、70°Cではn-プロピルアルコールで20%、イソ-プロピルアルコールで25%の濃度の水溶液で充分であるのに対し、メチルアルコールでは40%(密閉容器中)、エチルアルコールでは35%の濃度を必要とすることが認められた。

このことはより高級なアルデヒドでポリビニルアルコール系合成繊維及びその他成型物を処理する上に非常に重要であつて、従来メタノール系で高級アルデヒドにより処理する場合、必要な程度の反応度を得るためにアルデヒド濃度を増すにはより高濃度のメタノールを必要とし、そのため反応速度が著しく低下する欠点を本発明の方法により解決し得た。

更にメチルアルコール等では反応温度を上げることが困

難であり、ベンツアルデヒド等比較的低温で反応し得るものでは有効に行い得るが、より高級なアルデヒド例えばナフタルデヒド等では著しく困難になり、高温で反応させるためには密閉容器を用いる必要があり工業的に実施するに著しく困難であつたのが本発明の方法では、かかる欠点を

克服し得たのである。

次にナフタルデヒドによるアセタール化を行うに際し、一定濃度のアルコール水溶液を用いて反応を行つた結果を示すと次の如くである。ここで $\alpha$ -ナフタルデヒド濃度は各反応条件において飽和に近い濃度を用いた。

アルコール種類	アルコール濃度(%)	硫酸濃度(%)	$\alpha$ -ナフタルデヒド濃度(%)	温度(°C)	時間(hr)	アセタール化度(モル)%
—	0	5	0.05 *	70	2	0.5
—	"	"	" *	80	"	1.0
メチルアルコール	25	"	0.7	70	"	8.3
	"	"	0.1 **	60	"	1.0
	40	"	0.7	60	"	6.6
エチルアルコール	25	"	0.5	70	"	7.0
	"	40	2.8	"	"	1.8
イソープロピルアルコール	25	"	1.5	"	"	2.0
	"	"	"	75	"	2.5
	"	90	"	70	"	0.7
n-プロピルアルコール	25	"	1.9	70	"	2.6
	"	"	2.3	80	"	2.8
	"	90	1.9	70	"	0.9
n-ブチルアルコール	7	"	0.2	"	"	1.5
	"	"	0.3	80	"	2.5

\* ナフタルデヒド0.05%に於ても溶解不完全でありそのままアセタール化を行つた。

\*\* ナフタルデヒド0.1%に於て溶解不完全であり、そのままアセタール化を行つた。

このようにn-プロピルアルコール、イソープロピルアルコールを用いると、高級アルデヒドを用いて処理する場合でも容易にアセタール化し得る利点を有している。

しかし乍ら、n-プロピルアルコール、イソープロピルアルコールを用いる場合でも、そのアセタール化浴に於けるn-プロピルアルコール又はイソープロピルアルコールの濃度が90%と高くなり従つて水の濃度が10%以下になると前掲の表に示した如く極度にその反応速度が低下し操業上その実用性は全く失われてしまう。

n-プロピルアルコール又はイソープロピルアルコールの溶解力の大きいこと、及び沸点の高いことは常温における水に対する溶解度が0.2%以下のアルデヒドによるアセタール化反応に於て特に有効に用い得るのは勿論であるが、0.2~0.5%程度の溶解度のアルデヒド例えばベンツアルデヒド等に於てもより低濃度のアルコール溶液を用い、しかもより高い反応温度で処理し得る利点を有し工業的な意味も大きいと考えられる。

n-プロピルアルコール又はイソープロピルアルコールはそれ単独でも用い得るがその他の有機物質、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド等と併用してもよい。

尚水を含まないアルコールのみの反応系ではアセタール化することは知られているが、このような反応系に於ては反応速度は極めて遅く十数時間という工業的に実施困難な反応条件を必要としている状態であつて本発明の方法と比較して著しく不良である。水を少くとも10%以上必要とす

る理由は水10%以上でないと難溶性アルデヒドの反応速度が著しく低下するからである。

以下実施例につき説明する。

#### 実施例 1

常法により湿式紡糸したポリビニルアルコール繊維を235°Cの空气中で3分間定長下で熱処理する。本繊維を $\alpha$ -ナフタルデヒド156%、硫酸5%、イソープロピルアルコール25%よりなる水溶液中で70°C、2時間反応させる。かくして得た繊維のアセタール化度は20.3%であり、沸騰水中の収縮率も30分後で5%であつた。本繊維の伸長弾性度は非常に良好である。

#### 実施例 2

実施例1と同じ繊維を用い、硫酸5%、メチルアルコール40%の水溶液に $\alpha$ -ナフタルデヒドを飽和になるまで溶解せしめ、60°C 2時間反応させた。斯くして得た繊維のアセタール化度は6.3%であり沸騰水中では20%以上の収縮率を示す。

尚密閉容器を用いて $\alpha$ -ナフタルデヒド1.56%、硫酸5%、メチルアルコール40% (70°Cではメチルアルコール40%に対し $\alpha$ -ナフタルデヒド1.56%はほぼ飽和濃度である) よりなる水溶液中で70°C 2時間反応させた。かくして得た繊維のアセタール化度は16%であつた。(本反応条件でアセタール化度20%以上にするには4.5時間以上必要なことが認められた)。

#### 実施例 3

実施例1と同じ繊維を用い $\alpha$ -ナフタルデヒド1.56%、 $H_2SO_4$ 10%、n-プロピルアルコール20%よりなる水溶液

中で 80°C 1 時間処理した。本繊維のアセタール化度は 21.2% であり良好な耐熱水性、弾性度を示した。

## 実施例 4

実施例 1 と同じ繊維を用い 7-ホルミル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン 1.6%、硫酸 5%、イソープロピルアルコール 25% よりなる水溶液中で 70°C、1 時間処理する。本繊維のアセタール化度は 21.0% であつて、沸騰水中に耐え、且すぐれた弾性度を示す。

## 実施例 5

常法により乾式紡糸せるポリビニルアルコール繊維を 220°C で約 4 倍に延伸し (220°C) で定長下で熱処理する。本繊維を P-フェニルベンツアルデヒド 1.8%、硫酸 10%、n-プロピルアルコール 27% よりなる水溶液中で 70°C 4 時間反応せしめる。本繊維のアセタール化度は 24% であつてすぐれた耐熱水性及び弾性度を示す。

## 実施例 6

$\beta$ -シクロヘキシルアミノブチルアルデヒドでアミノアセタール化せるポリビニルアルコールを未処理のポリビニルアルコールと混合し常法に従い湿式紡糸する。235°C で 5 秒間に 30% 延伸し、240°C で 5 秒間定長下に熱処理を行う。斯くして得た繊維をベンツアルデヒド 1%、硫酸 2%、イソープロピルアルコール 10% よりなる水溶液中で 70°C、1 時間処理する。本繊維のベンザール化度は 22% であり、良好な耐熱水性、弾性度及び染色性を有する。

## 実施例 7

前例の熱処理繊維を P-クロルベンズアルデヒド 1.9%、硫酸 2%、n-プロピルアルコール 25% よりなる水溶液中で 70°C で 1 時間処理する。本繊維のアセタール化度は 20% であり、良好な耐熱水性、弾性度及び染色性を有する。

## 実施例 8

実施例 1 と同じ繊維を用い n-ラウリルアルデヒド 2.0%、硫酸 10%、n-プロピルアルコール 35% の水溶液中で 80°C、2 時間反応させる。本繊維のアセタール化度は 23% であり、且優れた弾性度を示した。

## 実施例 9

ポリビニルアルコール皮膜を緊張状態にし、230°C の空気中で 5 分間加熱処理を行う。斯くして得たフィルムを硫酸 10%、 $\beta$ -ナフタルデヒド 10%、イソープロピルアルコール 20% よりなる水溶液中で 60°C、30 分間処理すれば高度の撥水性を有する皮膜を得た。

## 特許請求の範囲

ポリビニルアルコール系合成繊維及びその他の成型物を水に難溶性又は不溶性のアルデヒドで処理するにあたり、n-プロピルアルコール又はイソープロピルアルコールを用いて、少く共 10% 以上の水の存在する系で処理することを特徴とするポリビニルアルコール合成繊維及びその他の成型物の後処理方法。